

УДК 666.3/.7+546.26+661.665.3

DOI: 10.15372/ChUR20202520

Керамика из реакционно-связанного карбида бора. Эффект введения в нее углеродных нанотрубок

Г. Р. КАРАГЕДОВ¹, Р. А. ШУТИЛОВ²¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск (Россия)

E-mail: garik@solid.nsc.ru

²Институт катализа СО РАН,
Новосибирск (Россия)

(Поступила 09.12.19; после доработки 14.02.20)

Аннотация

Проведено измельчение порошков карбида бора в планетарной мельнице и сухое прессование смесей различных размерных фракций. Плотность спрессованных образцов достигает 75 % от теоретической. При инфильтрации полученного каркаса карбида бора расплавленным кремнием образуется беспористый композит с плотностью 2.45–2.55 г/см³ и твердостью 22–27 ГПа. При введении в смесь порошков 1–5 % многостенных углеродных нанотрубок плотность прессовок понижается, однако значительно возрастает прочность материала после его инфильтрации кремнием. Эффект обусловлен образованием пластинчатых кристаллов карбида кремния в результате взаимодействия нанотрубок с кремнием.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, карбид бора, керамика

ВВЕДЕНИЕ

За последние годы керамическая броня прочно утвердилась на рынке для использования в средствах индивидуальной защиты, а также для защиты наземных транспортных средств, самолетов, вертолетов. Наиболее перспективным материалом, особенно для защиты от мелкокалиберных снарядов, считается керамика на основе карбида бора (B₄C) за счет сочетания низкого удельного веса с высокой твердостью, прочностью и удельной жесткостью [1–4]. Однако широкое применение B₄C сдерживается трудностями процессов консолидации порошка в плотный материал с высокими механическими характеристиками. Поскольку карбид бора – это соединение с прочными ковалентными связями, то диффузионные процессы в его кристаллах по сравнению с оксидами происходят очень медленно, а спекание в плотный материал требует экстремально высоких температур вплоть до

2300 °С с одновременным приложением внешнего давления [5, 6].

Один из методов, позволяющих существенно упростить получение бронекерамики на основе B₄C приемлемого качества, – инфильтрация пористой матрицы из карбида бора расплавленным кремнием (Si) при температурах около 1600 °С до получения беспористого материала. Образующийся при этом композит, состоящий из B₄C, SiC (карбид кремния) и Si, принято называть реакционно-связанным карбидом бора. Чем меньше содержание кремния в композите, тем выше механические свойства изделия. Микроструктура полученного материала состоит из связанных зерен карбида бора и карбида кремния и фазы кремния, заполняющей пространство между ними. Прочность материала обычно варьирует в пределах 175–240 МПа, а его удельный вес – 2.5–2.75 г/см³ [7, 8]. Путем оптимизации содержания Si, размера частиц B₄C и морфологии образующегося SiC удалось довести зна-

чение прочности на изгиб до 390 МПа при плотности 2.58 г/см^3 [9].

Предпринимаются также попытки дальнейшего упрочнения композита $\text{B}_4\text{C-Si}$ путем введения в него многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ). Однако если методом горячего прессования при температуре $1860 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 60 МПа для материала, содержащего МУНТ (1 мас. %) и Si (8 мас. %), удалось добиться прочности на изгиб в 506 МПа [10], то при инфильтрации расплава кремния в содержащую нанотрубки матрицу карбида бора прочность составила лишь 149 МПа при плотности 2.79 г/см^3 [11].

В настоящей работе поставлен ряд задач: путем измельчения порошков карбида бора отечественного производства и смешения различных размерных фракций сформировать матрицу B_4C с минимальной пористостью и провести ее инфильтрацию кремнием до получения беспористого материала; одновременно изучить перспективность введения в матрицу из карбида бора МУНТ отечественного производства для получения инфильтрованных кремнием материалов с приемлемыми прочностными характеристиками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали порошки карбида бора (ООО “ОКБ-БОР”, Дзержинск, Россия) с размерами частиц 3–5 и 50–60 мкм, применяемые ООО “НЭВЗ-Керамикс” (Новосибирск, Россия) для производства бронепанелей. Измельчение порошков производили в планетарной мельнице АГО-2М (ЗАО “НОВИЦ”, Россия) при ускорениях 10g или 20g в течение 10–20 мин

с использованием стальных барабанов и шаров с диаметром 8–10 мм. Соотношение массы мелющих тел к загрузке составляло 40 : 1. После измельчения порошки отмывали от примесей железа в соляной кислоте до отрицательной реакции на роданид-ион. Смешение порошков различного фракционного состава выполняли либо в ступке, либо в мельнице АГО-2М на минимальных оборотах (ускорение 4g, продолжительность 2 мин).

Многостенные углеродные нанотрубки (диаметр ~20 нм), сплетенные в клубки размером до десятков микрометров, получены в Институте катализа СО РАН (ИК СО РАН, Новосибирск) по методике, описанной в [12, 13]. Нанотрубки обрабатывали в течение нескольких минут ультразвуком в диметилформамиде (ДМФ) с небольшим количеством B_4C . Полученную суспензию затем либо смешивали с карбидом в мельнице, либо вливали в энергично перемешиваемую суспензию B_4C в ДМФ. Суспензию перемешивали в течение 1 ч и затем при продолжающемся перемешивании постепенно упаривали в течение 4–5 ч. Получившуюся вязкую смесь помещали на 12 ч в сушильный шкаф при температуре $40 \text{ }^\circ\text{C}$ и использовали далее при формовании образцов.

Формование осуществляли сухим одноосным прессованием при давлении 200 МПа. Инфильтрацию спрессованных таблеток диаметром 16 мм и высотой 6 мм, а также брусков $8 \times 8 \times 60 \text{ мм}$ проводили в вакуумной печи СНВЭ-1,7.3.1,7/20 (ООО “Призма”, Россия, температура $1450 \text{ }^\circ\text{C}$, вакуум $<2 \cdot 10^{-5}$ торр) кремнием металлургическим (квалификация “тех.”, ГОСТ 2169), содержащим примеси Al, Fe, Ca. Количество кремния рассчитывали так, чтобы

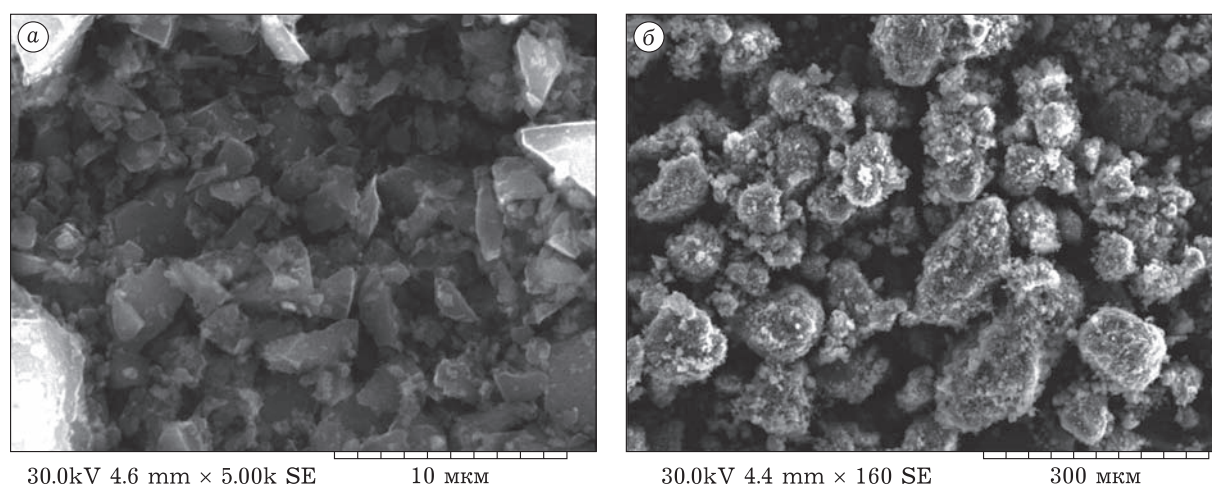


Рис. 1. СЭМ-изображения порошков карбида бора: а – исходного, б – измельченного при 10g в течение 20 мин.

полностью заполнить поры в спрессованном образце и брали с 20 % избытком, принимая во внимание высокое давление его паров в условиях эксперимента.

Плотность сформованных образцов определяли геометрически (путем измерения размеров и массы), а после инфильтрации – методом гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 20018–74. Образцы предварительно кипятили в воде в течение 30 мин и по увеличению их массы рассчитывали значение открытой пористости. Твердость после полировки поверхности измеряли с помощью твердомера “Метолаб 502” (ПК “Метолаб”, Россия), а прочность на изгиб – трехточечным методом с помощью испытательной машины Instron 3366 (Instron, США). Рентгенофазовый анализ порошков проводили с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия) с шагом 0.02° по 2θ и временем накопления 0.2 с. Электронно-микроскопические изображения и данные рентгенофлуоресцентного анализа получены с помощью электронного ИТАСНІ SN 3400 (Hitachi, Япония) и просвечивающего JEM 2000FX2 (Jeol, Япония) микроскопов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Формование и инфильтрация

Исходные порошки представляют собой частицы неправильной формы с очень острыми краями (рис. 1, а). Порошок с крупными (~60 мкм) частицами не удалось спрессовать ни при каком давлении, а порошок с размерами частиц 3–5 мкм прессуется в очень непрочные таблетки с плотностью 1.63–1.65 г/см³. При измельчении мелкого порошка образуются агрегаты округлой формы (см. рис. 1, б), состоящие из остатков частиц с размерами 3–5 мкм и мел-

кой фракции с размерами частиц <0.5 мкм. Для этого порошка в принятых условиях прессования удается достичь плотности 72.5 % от теоретически возможной. Эффект применения холодного изостатического прессования незначителен.

В табл. 1 приведены данные по прессованию смеси порошков различного состава. Видно, что при определенном фракционном составе удается достичь примерно 75 % от теоретически возможной (2.52 г/см³) плотности сырой заготовки.

В результате инфильтрации кремнием практически во всех случаях получены плотные композиты (2.45–2.55 г/см³). Эти значения плотности согласуются с расчетными, сделанными в предположении, что композит состоит только из каркаса карбида бора и кремния, заполнившего все пустоты. Точного совпадения с расчетными величинами быть не должно, так как жидкий кремний частично взаимодействует с В₄С с образованием SiC и тройной фазы в системе В–С–Si [14], что подтверждается наличием рефлексов карбида кремния на рентгеновской дифрактограмме шлифа.

Твердость по Викерсу всех инфильтрованных образцов находится в диапазоне 22–27 ГПа и не коррелирует ни с плотностью, ни с составом порошковой смеси.

Эффект введения нанотрубок

На рис. 2, а изображена внешняя поверхность спрессованного порошка В₄С (размер частиц 5 мкм), совместно измельченного в течение 5 мин при 20g с МУНТ (1 мас. %), и она же после проведения инфильтрации кремнием (см. рис. 2, б). Нанотрубки в сырой заготовке распределяются по объему не равномерно, а скоплениями, клубками. После инфильтрации удается обнаружить лишь единичные МУНТ в поверхностных дефектах, в которые, вероятно, не затек кремний, но где появляются в значитель-

ТАБЛИЦА 1

Данные по плотности спрессованных смесей порошков карбида бора

Состав смеси (размер частиц)	Метод смешения	Плотность, г/см ³ (% от теоретической)
50 % (60 мкм) + 50 % (5 мкм)	Ступка	1.77 (70.2)
30 % (60 мкм) + 70 % (5 мкм)	>>	1.78 (70.6)
75 % (60 мкм) + 25 % (5 мкм)	Мельница	1.87 (74.2)
66.6 % (60 мкм) + 33.4 % (5 мкм)	>>	1.86 (73.8)
50 % (60 мкм) + 45 % (5 мкм) + 5 % (20g 10 мин)	>>	1.83 (72.6)
50 % (60 мкм) + 20 % (5 мкм) + 30 % (20g 10 мин)	>>	1.91 (75.8)
50 % (60 мкм) + 50 % (5 мкм)	>>	1.84 (73.0)
30 % (60 мкм) + 70 % (5 мкм)	>>	1.86 (73.8)

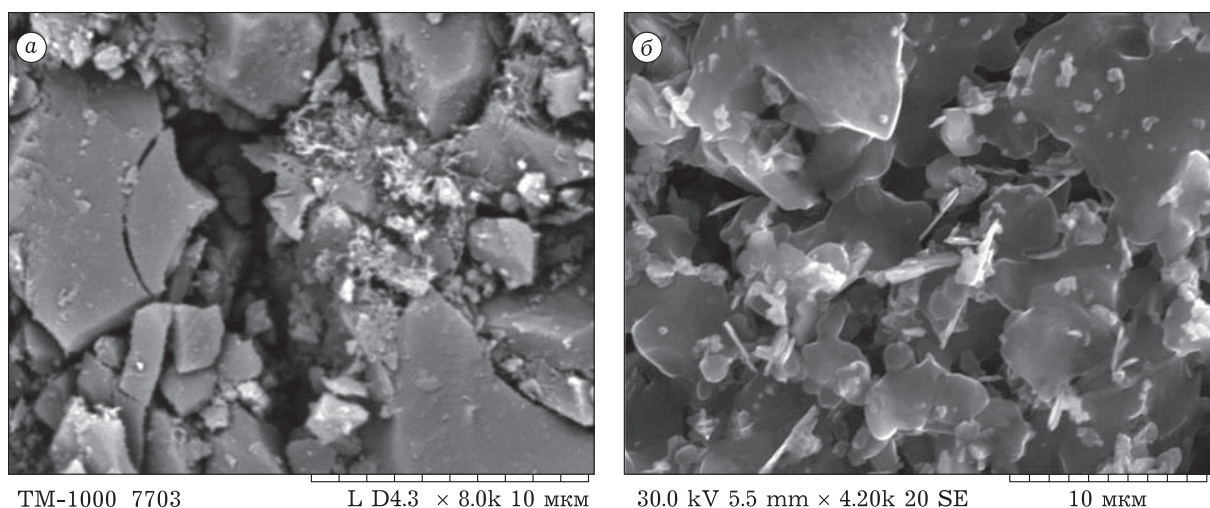


Рис. 2. СЭМ-изображения исходной внешней поверхности спрессованного порошка с 1 мас. % МУНТ (а) и после инфильтрации кремнием (б).

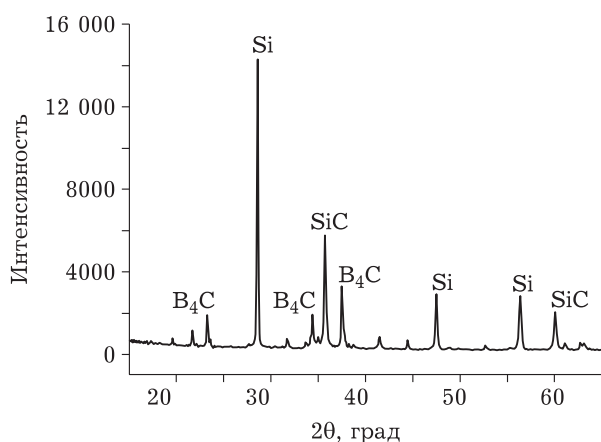


Рис. 3. Дифрактограмма поверхности инфильтрованного образца с 1 мас. % МУНТ.

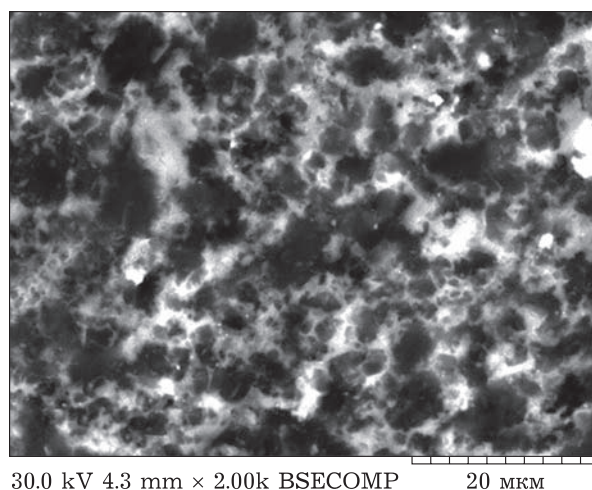


Рис. 4. СЭМ-изображение поперечного шлифа инфильтрованного кремнием образца с 1 % МУНТ.

ном количестве пластинчатые кристаллы (см. рис. 2, б).

Дифрактограмма поверхности инфильтрованного образца (рис. 3) указывает на наличие фаз карбида бора и металлического кремния, а также фазы карбида кремния, который мог образоваться при взаимодействии расплавленного Si как с B₄C, так и с МУНТ. Можно предположить, что пластинчатые кристаллы и есть продукт такого взаимодействия, тем более что соотношение интенсивностей рефлексов SiC указывает на преобладание отдельных кристаллографических плоскостей, т. е. на неизотропную форму частиц SiC. Полученный композит практически не содержит пор (рис. 4), следовательно, наличие нанотрубок не препят-

ствует инфильтрации. Плотность полученного композита составляет 2.56 г/см³, а значение открытой пористости не превышает 0.5 % и может быть обусловлено неидеальной гладкостью поверхности. Исходя из того, что плотность спрессованного образца до инфильтрации в этом случае составляла 1.73 г/см³ (68 %), можно рассчитать, что при заполнении всех пор кремнием максимальная плотность должна составлять 2.46 г/см³. Очевидно, образование карбида кремния, имеющего более высокую плотность, и приводит к превышению расчетного значения.

Если увеличить количество МУНТ в порошке B₄C до 5 мас. %, то плотность спрессованного каркаса из карбида бора снижается примерно

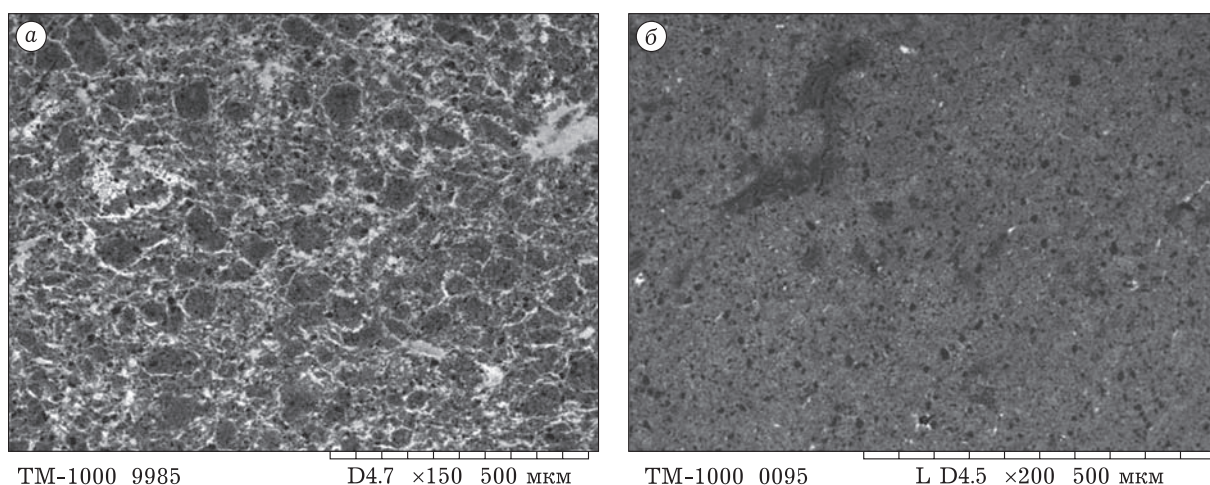


Рис. 5. СЭМ-изображения поперечных шлифов инфильтрованных кремнием брусков композита, не содержащего (а) и содержащего 5 мас. % МУНТ (б).

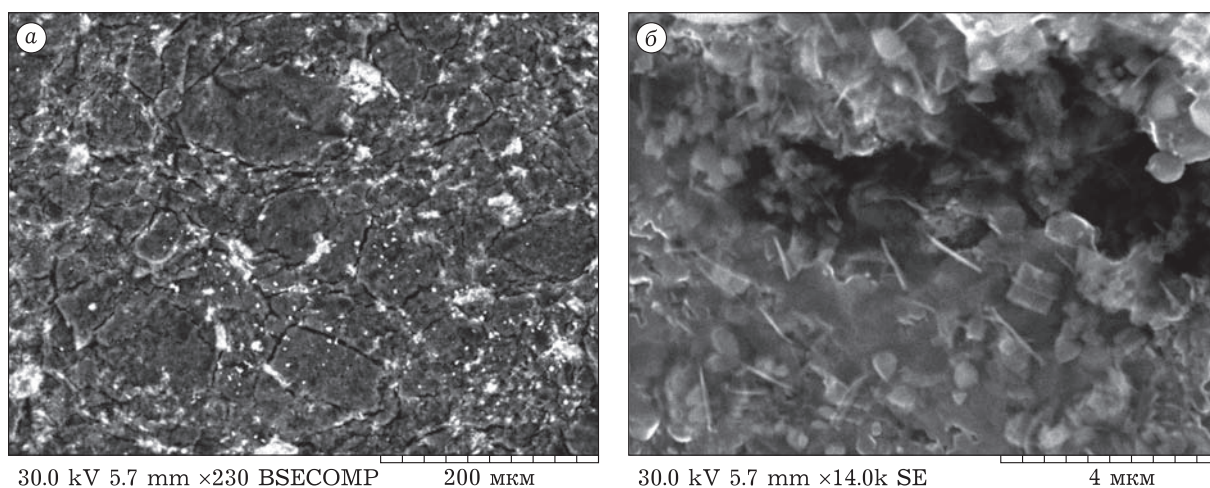


Рис. 6. СЭМ-изображения поперечного шлифа инфильтрованного кремнием бруска композита, содержащего 5 мас. % МУНТ, после выщелачивания раствором NaOH при различном увеличении.

до 63 %, т. е. нанотрубки “раздвигают” частицы карбида, а не занимают место в пустотах между ними, но при этом плотность композита после инфильтрации меняется незначительно.

На рис. 5 приведены изображения поперечных изломов инфильтрованных кремнием брусков композита, не содержащего (а) и содержащего МУНТ (5 мас. %) (б). Рентгенофлуоресцентный анализ подтверждает данные [15], что темные частицы – это карбид бора, а белая сетка в инфильтрованном образце состоит преимущественно из кремния. Серые поля, окруженные белой сеткой, совершенно идентичны на рис. 4 (образец с 1 мас. % МУНТ) и на рис. 5, а (образец без МУНТ) и представляют собой частицы карбида бора, окруженные кремнием или кремнийсодержащей фазой.

Если провести выщелачивание кремния раствором NaOH, то на месте сетки образуются пустоты, вокруг которых наблюдаются многочисленные пластинчатые частицы (рис. 6), аналогичные изображенным на рис. 2, б. Таким образом, в принятых условиях смешения МУНТ распределяются по матрице карбида бора не равномерно, а образуют пространственную сетку. При инфильтрации происходит реакция $\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{SiC}$ с образованием пластинчатых кристаллов.

Для того чтобы убедиться, что пластинчатые частицы – это результат взаимодействия расплавленного кремния с МУНТ, смесь, состоящую из 5 мас. % МУНТ и Si, плавляли в алундовом тигле при 1450 °С в течение 30 мин (т. е. в тех же условиях, в которых проводилась ин-

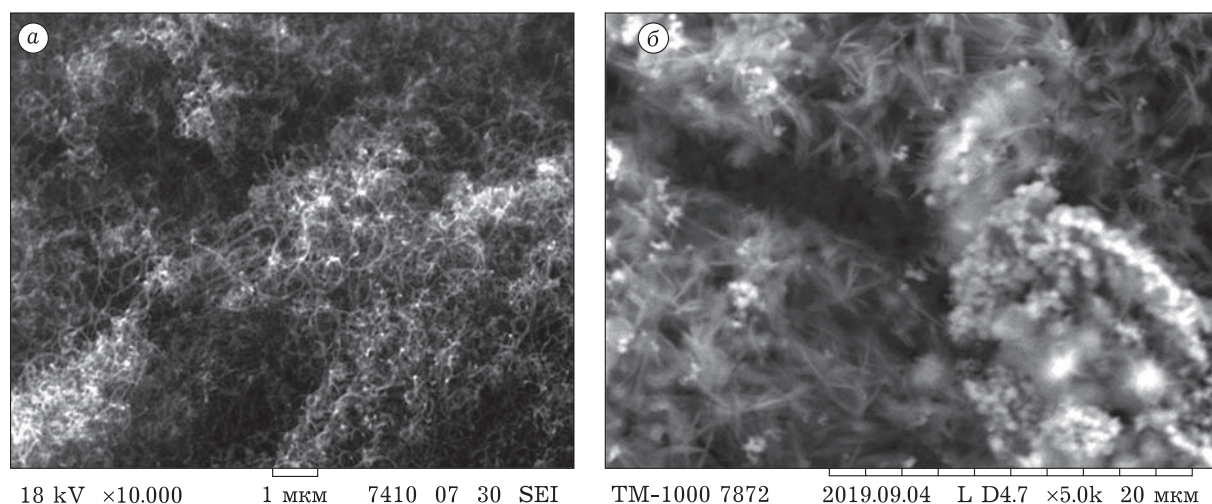


Рис. 7. Растровые электронно-микроскопические изображения: а – МУНТ; б – результат выщелачивания продукта взаимодействия кремния с МУНТ.

фильтрация B_4C). Затем получившийся кусок сплава выщелачивали при кипении в растворе $NaOH$ несколько часов до превращения в порошок. По данным рентгеноструктурного анализа, порошок состоит из кремния и его карбида. Следовательно, взаимодействие кремния с МУНТ в этих условиях активно протекает, причем у SiC присутствуют лишь рефлексы от плоскостей (102), (104) и (110), что свидетельствует о неизотропной форме частиц. На электронно-микроскопическом изображении (рис. 7) наряду с округлыми частицами размером ~ 0.2 мкм отчетливо видна пространственная сетка из значительно более крупных анизотропных частиц (б), совершенно непохожих на исходные нанотрубки (а). По-видимому, МУНТ полностью реагируют с кремнием с образованием SiC чешуйчатой морфологии.

Известно, что механические свойства композита $B_4C-Si-SiC$ сильно зависят от формы частиц SiC , а наличие пластинчатых частиц увеличивает прочность на изгиб [9]. Это полностью подтверждается данными табл. 2. Видно, что максимальное значение плотности, как и в случае с образцом, полученным горячим прессованием при 1860 °C [10], наблюдается при

ТАБЛИЦА 2

Значения прочности на изгиб инфильтрованных образцов

Содержание МУНТ, мас. %	Плотность, г/см ³	Прочность на изгиб, МПа
0	2.57	375
1	2.58	585
5	2.59	435

введении 1 мас. % МУНТ, однако в нашем случае это значение как минимум на 15 % выше. Следует также отметить, что полученные в [9] инфильтрованные кремнием образцы, не содержащие нанотрубки, в лучшем случае характеризуются значением прочности на изгиб на уровне 400 МПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сухое прессование смесей различных фракций порошков карбида бора позволяет достичь плотности прессовок ~ 75 % от теоретически возможной. В результате инфильтрации полученного таким образом каркаса B_4C расплавленным кремнием формируется беспористый керамический материал с плотностью $2.45-2.55$ г/см³ и микротвердостью $22-28$ ГПа.

Введенные в спрессованные образцы МУНТ реагируют в процессе инфильтрации с расплавленным кремнием с образованием пластинчатых кристаллов карбида кремния, что, вероятно, обеспечивает значительное упрочнение композита. Полученный материал обладает меньшим удельным весом и лучшими механическими характеристиками по сравнению с керамикой из $\alpha-Al_2O_3$ и может рассматриваться как перспективная замена алюмооксидной керамики в качестве легкой бронезащиты.

Последующие исследования, возможно, позволят совместить эффект от комбинации различных размерных фракций порошков B_4C с эффектом от введения МУНТ, что должно улучшить механические свойства композита.

Авторы выражают благодарность В. Л. Кузнецову, С. И. Мосеевскому и Б. Б. Бохонову за помощь в экспериментальной работе и обсуждении результатов.

Работа выполнена в рамках государственных заданий Института катализа СО РАН (проект № АААА-А17-117041710090-3) и Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (проект № АААА-А17-117030310277-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Karandikar P. G., Evans G., Wong S., Aghajanian M. K., Sennett M. A review of ceramics for armor applications / *Advances in Ceramic Armor IV: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, L. P. Franks (Ed.). 2008. Vol. 29, No. 6. P. 163–178.
- 2 Briggs J. Engineering ceramics in Europe and the USA // *Ceramic Forum International*. 2011. Vol. 88, No. 11. P. E44–E46.
- 3 Келина И. Ю., Голубева Н. А., Ленский В. В., Чикина А. А., Посыпкина Л. А. Ударопрочные керамические материалы на основе SiC и B₄C. Обнинск: ОАО “Технология”, 2009. С. 59–69.
- 4 LaSalvia J. C., McCuiston R. C., Fanchini G., McCauley J. W., Chhowalla M., Miller H. T., MacKenzie D. E. Shear Localization in a Sphere-Impacted Armor-Grade Boron Carbide // *23rd International Symposium on Ballistics*. Tarragona, Spain, 16–20 April, 2007. P. 1329–1338.
- 5 Гаршин А. П. Керамика для машиностроения. М.: Научтехлитиздат, 2003. 352 с.
- 6 Введение в техническую керамику / под ред. В. Я. Шевченко. М.: Наука, 1993. 112 с.
- 7 GB Pat. No. GB1328961 A, 1973.
- 8 USA Pat. No. US3859399 A, 1975.
- 9 Dariel M. P., Frage N. Reaction bonded boron carbide: recent developments // *Advances in Applied Ceramics*. 2012. Vol. 111, No. 5–6. P. 301–310.
- 10 Wei H. K., Zhang Y. J., Gong H. Y. Preparation and characterization of multowalled carbon nanotubes reinforced boron carbide composites // *Material Research Innovations*. 2009. Vol. 13, No. 1. P. 70–73.
- 11 Pat. WO2006/080936 (A1), 2006.
- 12 Kuznetsov V. L., Krasnikov D. V., Schmakov A. N., Elumeeva K. V. *In situ* and *ex situ* time resolved study of multi-component Fe-Co oxide catalyst activation during MWNT synthesis // *Physica Status Solidi (B)*. 2012. Vol. 249, No. 12. P. 2390–2394.
- 13 Usoltseva A., Kuznetsov V., Rudina N., Moroz E., Haluska M., Roth S. Influence of catalysts’ activation on their activity and selectivity in carbon nanotubes synthesis // *Physica Status Solidi (B)*. 2007. Vol. 244, No. 11. P. 3920–3924.
- 14 Telle R., Petzow G. Mechanisms in the liquid phase sintering of boron carbide with silicon based melts / *Materials Science Monographs*. 1987. Vol. 38A. P. 961–973.
- 15 Hayun S., Rittel D., Frage N., Dariel M. P. Static and dynamic mechanical properties of infiltrated B₄C–Si composites // *Materials Science and Engineering: A*. 2008. Vol. 487. P. 405–409.